

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 4 8 1 4 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 4 8 1 4 3]

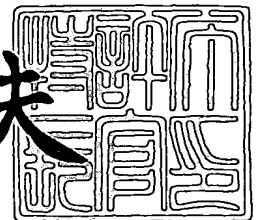
出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 5 4 9 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-42783

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 秋葉 雅温

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 森寫 慎一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 稲垣 由夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光情報記録媒体および新規オキソノール化合物

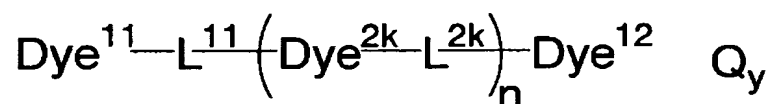
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子内に 2 個以上の発色団を有し、それらの発色団が共役結合を介さずに結合してなる色素を含有することを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 2】 請求項 1 の色素が下記一般式 (1) で表される構造であることを特徴とする請求項 1 に記載の光情報記録媒体。

【化 1】

一般式 (1)

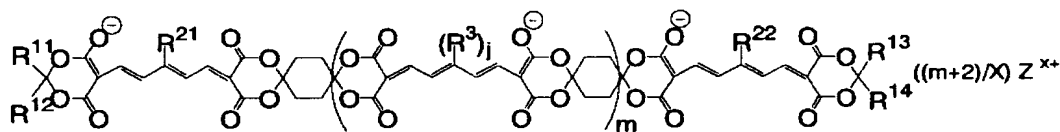


[式中、Dye¹¹、Dye¹²、Dye^{2k}は発色団を有する色素基を表し、L¹¹、L^{2k}はそれらが結合した発色団間で π 共役系を形成しない連結基を表し、n は 0 以上 10 以下の整数を表し、k は 0 以上かつ n 以下のすべての整数を表し、Q は電荷を中和するイオンを表し、y は電荷の中和に必要な数を表す。]

【請求項 3】 下記一般式 (2) で表されるオキソノール化合物。

【化 2】

一般式 (2)



[式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ環基を表し、R²¹、R²²、R³は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、アシル基、カルバモイル基、アミノ基、置換アミノ基、スルホ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィ

ニル基、アリールスルフィニル基またはスルファモイル基を表し、 m は0以上の整数を表し、 j は0以上 m 以下のすべての整数を表し、 Z^{x+} は陽イオンを表し、 x は1以上の整数を表す。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高エネルギー密度のレーザ光を用いて情報の書き込み（記録）や読み取り（再生）が可能なヒートモード型の情報記録媒体及び情報記録方法に関するものである。特に本発明は、可視レーザ光を用いて情報を記録するのに適した追記型のデジタル・ビデオ・ディスク（DVD-R）のようなヒートモード型の情報記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、レーザ光により一回限りの情報の記録が可能な情報記録媒体（光ディスク）が知られている。該情報記録媒体は、追記型CD（所謂CD-R）とも称され、従来のCDの作製に比べて少量のCDを手頃な価格でしかも迅速に提供できる利点を有しており、最近のパーソナルコンピュータの普及に伴ってその需要も増大している。CD-R型の情報記録媒体の代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金などの金属からなる反射層、更に樹脂製の保護層をこの順に積層したものである。そして光ディスクへの情報の記録は、近赤外域のレーザ光（通常780nm付近の波長のレーザ光）を照射して記録層を局所的に発熱変形させることにより行われる。一方情報の読み取り（再生）は通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を照射して、記録層が発熱変形された部位（記録部分）と変形されない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより行われている。

【0003】

近年、記録密度のより高い情報記録媒体が求められている。記録密度を高めるには、照射されるレーザの光径を小さく絞ることが有効であり、また波長が短いレーザ光ほど小さく絞ることができるため、高密度化に有利であることが理論的

に知られている。従って、従来から用いられている 780 nm より短波長のレーザ光を用いて記録再生を行うための光ディスクの開発が進められており、例えば、追記型デジタル・ビデオ・ディスク（所謂 DVD-R）と称される光ディスクが提案されている。この光ディスクは、トラックピッチが CD-R の $1.6 \mu\text{m}$ より狭い $0.8 \mu\text{m}$ のプレグループが形成された直径 120 mm あるいは直径が 80 mm の透明な円盤状基板の上に、色素からなる記録層、そして通常は該記録層の上に更に反射層および保護層を設けてなるディスクを二枚、あるいは該ディスクと略同じ寸法の円盤状保護基板とを該記録層を内側にして接着剤で貼り合わせた構造となるように製造されている。そして DVD-R は、可視レーザ光（通常 600 nm ～ 700 nm の範囲の波長のレーザ光）を照射することにより、記録及び再生が行われ、CD-R 型の光ディスクより高密度の記録が可能であるとされる。

【0004】

DVD-R 型の情報記録媒体は、従来の CD-R 型に比べて数倍の情報量を記録することができるため、高い記録感度を有していることは勿論のこと、特に大量の情報を速やかに処理する必要から高速記録に対してもエラーの発生率が少ないことが望まれる。また色素からなる記録層は、一般に熱、あるいは光に対する経時的な安定性が低いため、長期間にわたって熱、あるいは光に対しても安定した性能を維持できる記録層の開発が望まれる。

【0005】

特開平10-226170号公報[特許文献1]には、シアニン色素からなる記録層が基板上に設けられた DVD-R 型の情報記録媒体が開示されている。この色素化合物を用いることにより、記録感度が高く、かつ高い反射率の情報記録媒体が得られるとされている。また、特開2001-287456号公報[特許文献2]には、シアニン色素化合物からなる記録層が基板上に設けられた情報記録媒体が開示されており、この色素化合物を用いることにより、優れた記録特性を有し、長期にわたりその記録特性を安定に維持できるとされる。一方、特開昭63-209995号公報[特許文献3]には、オキソノール色素からなる記録層が基板上に設けられた CD-R 型の情報記録媒体が開示されている。この色素化合物を用いることにより、長期

間にわたり安定した記録再生特性を維持し得るとされている。そしてここには、分子内に塩の形でアンモニウムが導入されたオキソノール色素化合物が記載されている。また、特開2000-52658号公報[特許文献4]には、高い耐光性と耐久性を示し、良好な記録特性の光情報記録媒体を提供するオキソノール色素化合物が記載されている。

【0 0 0 6】

【特許文献1】

特開平10-226170号公報

【特許文献2】

特開2001-287456号公報

【特許文献3】

特開昭63-209995号公報

【特許文献4】

特開2000-52658号公報

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の発明者は上記公報に記載されている種々のシアニン色素化合物及びオキソノール色素化合物をDVD-R型光情報記録媒体に用い、その性能について検討を行った。その結果、該色素化合物を記録層に含むDVD-R型光情報記録媒体は、等倍速および2倍速程度の低速記録においては極めて優れた記録特性を示すのに対し、4倍速以上の高速記録時には比較的優れた記録特性を示すものの、変調度および反射率において実用上十分な性能を有するには至っていないことが明らかとなった。1～2倍速程度の低速記録での良好な記録特性を維持しつつ、同時に4倍速以上の高速記録においても良好な記録性能、特に十分な反射率と変調度を満たす光情報記録媒体を得るためには、用いる色素の光学特性において複素屈折率($n + i k$)の実部 n が低速記録用色素のそれに比べて大きく、虚部 k は低速記録用色素のそれと同程度もしくは小さい値を示す色素を用いれば良い。ところが、低速記録時の良好な記録特性を維持しつつ、複素屈折率の実部 n が大きく、虚部 k が同程度もしくは小さい値を示す色素を得ることは非常に困難であった。

本発明の目的は、1～2倍速程度の低速記録での良好な記録特性を維持しつつ、4倍速以上の高速記録においても高い反射率と高い変調度を実現する、複素屈折率の実部 n が大きく、虚部 k が同程度もしくは小さな色素を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の発明者による鋭意検討の結果、このような所望の光学特性を示す色素は下記的手段により得られることを見出した。

【0009】

(1) 分子内に2個以上の発色団を有し、それらの発色団を共役結合を介さずに結合させてなる色素を（好ましくは該記録層に）含有することを特徴とする光情報記録媒体。該光情報記録媒体はレーザー光の照射により情報を記録することができる記録層を基板上に有するヒートモード型の光情報記録媒体が好ましい。

【0010】

(2) トラックピッチ $0.6 \sim 0.9 \mu\text{m}$ のプレグループが形成された、直径が $120 \pm 3 \text{ mm}$ もしくは直径が $80 \pm 3 \text{ mm}$ で、厚みが $0.6 \pm 0.1 \text{ mm}$ の透明な円盤状基盤の該プレグループが設けられた側の表面に色素を含む記録層が設けられてなる二枚の積層体を、それぞれの記録層が内側となるように接合して厚さが $1.2 \pm 0.2 \text{ mm}$ となる(1)記載のヒートモード型の情報記録媒体、またはトラックピッチ $0.6 \sim 0.9 \mu\text{m}$ のプレグループから形成された、直径が $120 \pm 3 \text{ mm}$ 或いは直径が $80 \pm 3 \text{ mm}$ で、厚みが $0.6 \pm 0.1 \text{ mm}$ の透明な円盤状基盤の該プレグループが設けられた側の表面に色素を含む記録層が設けられてなる積層体と円盤状保護板とを、記録層が内側となるように接合した厚さが $1.2 \pm 0.2 \text{ mm}$ となる(1)記載のヒートモード型の情報記録媒体。

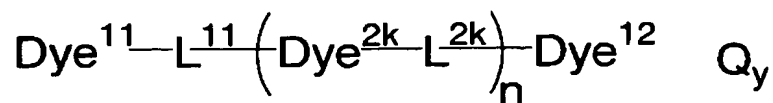
【0011】

(3) (1)に記載の色素が下記一般式(1)で表される構造であることを特徴とする(1)または(2)記載の光情報記録媒体。

【0012】

【化3】

一般式 (1)



【0013】

[式中、Dye¹¹、Dye¹²、Dye^{2k}は発色団を有する色素基を表し、L¹¹、L^{2k}はそれらが結合した発色団間でπ共役系を形成しない連結基を表し、nは0以上10以下の整数を表し、kは0以上かつn以下のすべての整数を表し、Qは電荷を中和するイオンを表し、yは電荷の中和に必要な数を表す。]

【0014】

(4) 上記一般式(1)のDye¹¹、Dye¹²、Dye^{2k}で表される色素基を形成する発色団がシアニン色素、メロシアニン色素およびオキソノール色素のうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする(3)記載の光情報記録媒体。

【0015】

(5) 上記一般式(1)のDye¹¹、Dye¹²、Dye^{2k}で表される色素基を形成する発色団がすべてオキソノール色素であることを特徴とする(3)または(4)記載の光情報記録媒体。

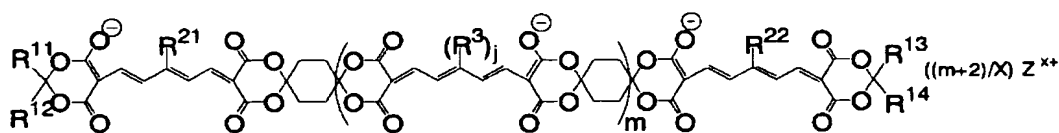
【0016】

(6) 下記一般式(2)で表されるオキソノール化合物。

【0017】

【化4】

一般式 (2)



【0018】

[式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ環基を表し、R²¹、R²²、R³は水素原子、

アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、アシル基、カルバモイル基、アミノ基、置換アミノ基、スルホ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリアルスルホニルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基およびスルファモイル基を表し、 m は0以上の整数を表し、 j は0以上 m 以下のすべての整数を表し、 Z^{x+} は陽イオンを表し、 x は1以上の整数を表す。]

【0 0 1 9】

(7) 該色素が(6)に記載の一般式(2)で表されるオキソノール化合物であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の光情報記録媒体。

(8) 上記の(1)～(5)、(7)のいずれかに記載の光情報記録媒体に、600～700nmの波長のレーザー光を照射して情報を記録する、情報記録方法。

【0 0 2 0】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。なお、本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、特に断りの無い限りは、一種以上の(可能な最大数までの)置換基で置換されていても、置換されていなくても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも良い。また、本発明において、特定の部分を「環」と称した場合、あるいは「基」に「環」が含まれる場合は、特に断りの無い限りは単環でも縮環でも良く、置換されていても置換されていなくても良い。例えば、「アリアル基」はフェニル基でもナフチル基でも良く、置換フェニル基でも良い。

【0 0 2 1】

一般式(1)において、 Dye^{11} 、 Dye^{12} 、 Dye^{2k} はそれぞれ独立に、発色団を有する色素基を表す。 Dye^{11} 、 Dye^{12} 、 Dye^{2k} で表される色素基を形成する発色団はいかなるものでも構わないが、例えば、シアニン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、フタロシアニン色素、オキソノール色素、アゾ色素、アザメチン色素

、スクアリウム色素、金属キレート錯体色素が挙げられる。Dye¹¹、Dye¹²、Dye^{2k}で表される色素基を形成する発色団として好ましくは、シアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、フタロシアニン色素、金属キレート色素が挙げられる。Dye¹¹、Dye¹²、Dye^{2k}で表される色素基を形成する発色団として更に好ましくは、シアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素のいずれかであり、シアニン色素またはオキソノール色素が最も好ましい。Dye¹¹、Dye¹²、Dye^{2k}で表される色素基を形成する発色団はそれぞれ異なっても同一でも良いが、同一であることが好ましい。

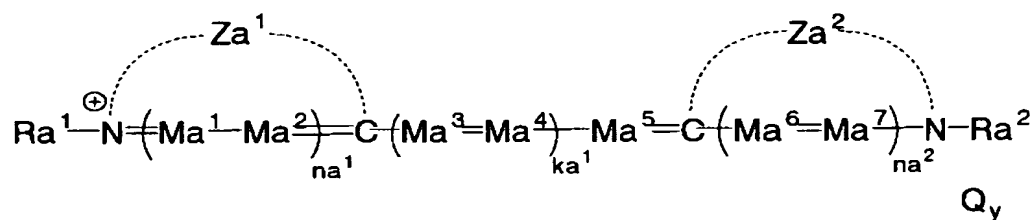
【0022】

Dye¹¹、Dye¹²、Dye^{2k}で表される色素基を形成する発色団がシアニン発色団の場合、下記一般式(3)で表されるシアニン発色団が好ましい。

【0023】

【化5】

一般式(3)



【0024】

式中、Za¹及びZa²は各々5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、これらはさらにベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環などで縮環されていてもよい。

Ra¹及びRa²は各々、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、例えば、ビニル、アリル）、アリール基（好ましくは炭素数6～20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル）、ヘテロ環基（

好ましくは炭素数 1～20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)を表し、好ましくは水素原子、アルキル基、スルホアルキル基を表し、より好ましくはアルキル基またはスルホアルキル基を表す。

Ma¹～Ma⁷は各々メチン基を表わし、置換基を有していてもよく、置換基として好ましくは例えば炭素数 1～20 のアルキル基 (例えば、メチル、エチル、i-プロピル)、ハロゲン原子 (例えば、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素)、ニトロ基、炭素数 1～20 のアルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ)、炭素数 6～26 のアリール基 (例えば、フェニル、2-ナフチル)、炭素数 0～20 のヘテロ環基 (例えば、2-ピリジル、3-ピリジル)、炭素数 6～20 のアリールオキシ基 (例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ、2-ナフトキシ)、炭素数 1～20 のアシルアミノ基 (例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、炭素数 1～20 のカルバモイル基 (例えば N, N-ジメチルカルバモイル)、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 1～20 のアルキルチオ基 (例えばメチルチオ)、シアノ基などが挙げられる。また、他のメチン基と環を形成してもよく、もしくは助色団と環を形成することもある。好ましくは無置換、エチル基置換、メチル基置換のメチン基である。

na¹及び na²は 0 または 1 であり、好ましくは 0 である。ka¹は 0 から 3 までの整数を表わす。好ましくは 0 から 2 までの整数であり、より好ましくは 1 又は 2 である。ka¹が 2 以上の時、Ma³、Ma⁴は同じでも異なってもよい。Q は電荷を中和するイオンを表し、y は電荷の中和に必要な数を表す。

【0025】

なお、一般式 (3) において、Za¹、Za²、Ra¹、Ra²、Ma¹～Ma⁷を構成するいずれかの水素原子を抜く形で、一般式 (1) の色素基として連結基 L と結合させることができる。

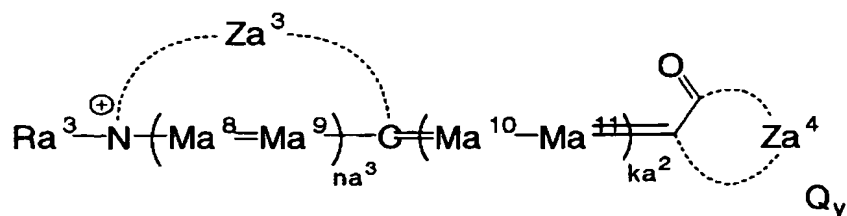
【0026】

Dye¹¹、Dye¹²、Dye^{2k}で表される色素基を形成する発色団がメロシアニン発色団の場合、下記一般式 (4) で表されるメロシアニン発色団が好ましい。

【0027】

【化6】

一般式(4)



【0028】

式中、Za³は5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、これらはさらにベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環などで縮環されていてもよい。Za⁴は酸性核を形成する原子群を表わす。Ra³は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基（以上好ましい例はRa¹、Ra²に同じ）を表わす。Ma⁸~Ma¹¹は各々メチン基を表わす（好ましい例はMa¹~Ma⁷に同じ）。na³は0または1である。ka²は0から3までの整数を表し、好ましくは0から2の整数を表す。Qは電荷を中和するイオンを表し、yは電荷の中和に必要な数を表す。

ka²が2以上の時、Ma¹⁰、Ma¹¹は同じでも異なってもよい。なお、一般式(4)にて、Za³、Za⁴、Ra³、Ma⁸~Ma¹¹を構成するいずれかの水素原子を抜く形で、一般式(1)の色素基として連結基Lと結合させることができる。

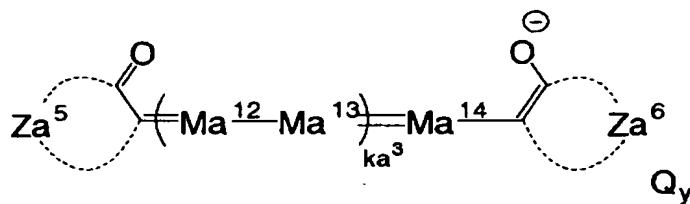
【0029】

Dye¹¹、Dye¹²、Dye²ᵏで表される色素基を形成する発色団がオキソノール発色団の場合、下記一般式(5)で表されるオキソノール発色団が好ましい。

【0030】

【化7】

一般式(5)



【0031】

式中、 Za^5 及び Za^6 は各々酸性核を形成する原子群を表わす。 $Ma^{12} \sim Ma^{14}$ は各々メチン基を表わす（以上好ましい例は $Ma^1 \sim Ma^7$ に同じ）。 ka^3 は0から3までの整数を表わし、好ましくは0から2の整数を表し、より好ましくは1から2の整数を表す。 ka^3 が2以上の時、 Ma^{12} 、 Ma^{13} は同じでも異なってもよい。

Qは電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。
なお、一般式(5)にて、 Za^5 、 Za^6 、 $Ma^{12} \sim Ma^{14}$ を構成するいずれかの水素原子を抜く形で一般式(1)の色素基として連結基Lと結合させることができる。

【0032】

Za^1 、 Za^2 及び Za^3 としては炭素数3～25のオキサゾール核（例えば、2-3-メチルオキサゾリル、2-3-エチルオキサゾリル、2-3, 4-ジエチルオキサゾリル、2-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-3-エチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホエチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホプロピルベンゾオキサゾリル、2-3-メチルチオエチルベンゾオキサゾリル、2-3-メトキシエチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホブチルベンゾオキサゾリル、2-3-メチル- β -ナフトオキサゾリル、2-3-メチル- α -ナフトオキサゾリル、2-3-スルホプロピル- β -ナフトオキサゾリル、2-3-スルホプロピル- β -ナフトオキサゾリル、2-3-(3-ナフトキシエチル)ベンゾオキサゾリル、2-3, 5-ジメチルベンゾオキサゾリル、2-6-クロロ-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-5-ブロモ-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-3-エチル-5-メトキシベンゾオキサゾリル、2-5-フェニル-3-スルホプロピルベンゾオキサゾリル、2-5-(4-ブロモフェニル)-3-スルホブチルベンゾオキサゾリル、2-3-ジメチル-5, 6-ジメチルチオベンゾオキサゾリル)、炭素数3～25のチアゾール核（例えば、2-3-メチルチアゾリル、2-3-エチルチアゾリル、2-3-スルホプロピルチアゾリル、2-3-スルホブチルチアゾリル、2-3, 4-ジメチルチアゾリル、2-3, 4, 4-トリメチルチアゾリル、2-3-カルボキシエチルチアゾリル、2-3-メチルベンゾチアゾリル、2-3-エチルベンゾチアゾリル、2-3-ブチルベンゾチアゾリル、2-3-スルホプロピルベンゾチアゾリル、2-3-スルホブチルベンゾチアゾリル、2-3-メチル- β -ナフトチアゾリル、2-3-スルホ

プロピル-γ-ナフトチアゾリル、2-3-(1-ナフトキシエチル)ベンゾチアゾリル、2-3, 5-ジメチルベンゾチアゾリル、2-6-クロロ-3-メチルベンゾチアゾリル、2-6-ヨード-3-エチルベンゾチアゾリル、2-5-ブロモ-3-メチルベンゾチアゾリル、2-3-エチル-5-メトキシベンゾチアゾリル、2-5-フェニル-3-スルホプロピルベンゾチアゾリル、2-5-(4-ブロモフェニル)-3-スルホブチルベンゾチアゾリル、2-3-ジメチル-5, 6-ジメチルチオベンゾチアゾリルなどが挙げられる)、炭素数3~25のイミダゾール核(例えば、2-1, 3-ジエチルイミダゾリル、2-1, 3-ジメチルイミダゾリル、2-1-メチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3, 4-トリエチルイミダゾリル、2-1, 3-ジエチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3, 5-トリメチルベンゾイミダゾリル、2-6-クロロ-1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリル、2-5, 6-ジクロロ-1, 3-ジエチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3-ジスルホプロピル-5-シアノ-6-クロロベンゾイミダゾリルなどが挙げられる)、炭素数10~30のインドレニン核(例えば、3, 3-ジメチルインドレニン)、炭素数9~25のキノリン核(例えば、2-1-メチルキノリル、2-1-エチルキノリル、2-1-メチル6-クロロキノリル、2-1, 3-ジエチルキノリル、2-1-メチル-6-メチルチオキノリル、2-1-スルホプロピルキノリル、4-1-メチルキノリル、4-1-スルホエチルキノリル、4-1-メチル-7-クロロキノリル、4-1, 8-ジエチルキノリル、4-1-メチル-6-メチルチオキノリル、4-1-スルホプロピルキノリルなどが挙げられる)、炭素数3~25のセレナゾール核(例えば、2-3-メチルベンゾセレナゾリルなどが挙げられる)、炭素数5~25のピリジン核(例えば、2-ピリジルなどが挙げられる)などが挙げられ、さらに他にチアゾリン核、オキサゾリン核、セレナゾリン核、テルラゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、イミダゾリン核、イミダゾ[4, 5-キノキサリン]核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核を挙げることができる。これらは置換されても良く、置換基として好ましくは例えばアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル)、ハロゲン原子(例えば、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素)、ニトロ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキ

シ)、アリール基(例えば、フェニル)、ヘテロ環基(例えば2-ピリジル、3-ピリジル、1-ピロリル、2-チエニル)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、カルバモイル基(例えばN, N-ジメチルカルバモイル)、スルホ基、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド)、スルファモイル基(例えばN-メチルスルファモイル)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基などが挙げられ、好ましくは、オキサゾール核、イミダゾール核、チアゾール核である。これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。縮環する環としてはベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環等が挙げられる。

【0033】

Za⁴、Za⁵、Za⁶は各々酸性核を形成するのに必要な原子群を表わし、James 編、The Theory of the Photographic Process、第4版、マクミラン社、1977年、第198頁により定義される。具体的には、2-ピラズロン-5-オン、ピラズリジン-3, 5-ジオン、イミダズリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサズリジン-4-オン、2-オキサズリン-5-オン、2-チオオキサズリン-2, 4-ジオン、イソローダニン、ローダニン、インダン-1, 3-ジオン、チオフェン-3-オン、チオフェン-3-オン-1, 1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソインダズリウム、5, 7-ジオキソ-6, 7-ジヒドロチアゾロ [3, 2-a] ピリミジン、3, 4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クマリン-2, 4-ジオン、インダズリン-2-オン、ピリド[1,2-a]ピリミジン-1, 3-ジオン、ピラズロ [1, 5-b] キナズロン、ピラズロピリドン、3-ジシアノメチリデニル-3-フェニルプロピオニトリル、メルドラム酸などの核が挙げられ、好ましくは、2-ピラズロン-5-オン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、メルドラム酸である。

【0034】

シアニン発色団、メロシアニン発色団およびオキソノール発色団の具体例とし

ては、F.M.Harmer著、Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds、John&Wiley&Sons、New York、London、1964年刊に記載のものが挙げられる。

【0 0 3 5】

一般式 (1) において、 L^{11} 、 L^{2k} は連結基を表し、それらが結合した発色団間で π 共役系を形成しない以外に特に限定は無いが、好ましくはアルキレン基（炭素数1～20、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン）、アリーレン基（炭素数6～26、例えばフェニレン、ナフチレン）、アルケニレン基（炭素数2～20、例えばエテニレン、プロペニレン）、アルキニレン基（炭素数2～20、例えばエチニレン、プロピニレン）、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイレン基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、 $-NR^{21}$ 基（ R^{21} は水素原子または1価の置換基）、ヘテリレン基（炭素数1～26、例えば6-クロロ-1, 3, 5-トリアジル-2, 4-ジイル基、ピリミジン-2, 4-ジイル基）を1つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素数0～100以下、好ましくは1以上20以下の連結基を表す。また、 L^{11} 、 L^{2k} で表される連結基は、それらが連結する2つの発色団間で1つ以上複数個存在していてもよく、複数個（好ましくは2つ）が結合して環を形成してもよい。

L^{11} 、 L^{2k} として、各々好ましくは2つのアルキレン基（好ましくは、エチレン）が結合して、6員環（好ましくはシクロヘキシル）を形成した場合である。

【0 0 3 6】

一般式 (1) において n は0以上10以下の整数を表し、好ましくは0～5の整数であり、更に好ましくは0～3の整数であり、特に好ましくは0～2の整数である。

【0 0 3 7】

一般式 (1) において k は0以上かつ n 以下のすべての整数を表す。例えば、上記 n が2の時、 k は0、1、2の3つの整数を表し、 Dye^{2k} および L^{2k} はそれぞれ独立に Dye^{20} 、 Dye^{21} 、 Dye^{22} の発色団および L^{20} 、 L^{21} 、 L^{22} の連結基を表す。 n が2以上の整数を表す場合、複数の Dye^{2k} は同一でもお互い異なっても良い。ま

た、 n が 2 以上の整数を表す場合、複数の L^{2k} は同一でもお互い異なっても良い。

【0 0 3 8】

一般式 (1) において Q は電荷を中和するイオンを表し、 y は電荷の中和に必要な数を表す。ある化合物が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を有するか否かは、その化合物の置換基に依存する。一般式 (1) および (3) ~ (5) において Q で表されるイオンは、対する色素分子の電荷に応じて、陽イオンを表す場合と、陰イオンを表す場合があり、また、色素分子が無電荷の場合には、 Q は存在しない。 Q として表されるイオンには特に制限は無く、無機化合物よりなるイオンであっても、有機化合物よりなるイオンであっても構わない。また、 Q として表されるイオンの電荷は 1 価であっても多価であっても構わない。 Q として表される陽イオンとしては、例えばナトリウムイオン、カリウムイオンのような金属イオン、4 級アンモニウムイオン、オキソニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオン、セレノニウムイオン、ヨードニウムイオンなどのオニウムイオンが挙げられる。一方、 Q として表される陰イオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、フッ化物イオンのようなハロゲン陰イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオンなどのヘテロポリ酸イオン、琥珀酸イオン、マレイン酸イオン、フマル酸イオン、芳香族ジスルホン酸イオンのような有機多価陰イオン、四フッ化ホウ酸イオン、六フッ化リン酸イオンが挙げられる。

【0 0 3 9】

Q で表される陽イオンとして好ましくは、オニウムイオンであり、更に好ましくは 4 級アンモニウムイオンである。4 級アンモニウムイオンの中でも特に好ましくは、特開 2000-52658 号公報の一般式 (I-4) で表される 4,4'-ビピリジニウム陽イオンおよび特開 2002-59652 号公報に開示されている 4,4'-ビピリジニウム陽イオンである。

【0 0 4 0】

Q で表される陰イオンとして好ましくは、四フッ化ホウ酸イオン、六フッ化リン酸イオンおよび有機多価陰イオンであり、更に好ましくは、ナフタレンジスル

ホン酸誘導体のような2または3価の有機陰イオンである。2または3価有機陰イオンの中でも特に好ましくは、特開平10-226170号公報に開示されたナフタレンジスルホン酸陰イオンである。

【0041】

一般式(2)のR¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基およびヘテロ環基を表す。R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴で表されるアルキル基としては、炭素数が1～20のアルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、i-アミル、シクロプロピル、シクロヘキシル)が挙げられる。また、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴が各々アルキル基を表す場合には、それらが互いに連結して炭素環(例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなど)または複素環(例えばピペリジル、クロマニル、モルホリルなど)を形成していてもよい。R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴で表されるアルキル基として好ましくは、炭素数1～8の鎖状アルキル基または環状アルキル基であり、最も好ましくは炭素数1～5の鎖状(直鎖状または分岐鎖状)アルキル基、R¹¹とR¹²およびR¹³とR¹⁴がそれぞれ結合して環をなした炭素数1～8の環状アルキル基(好ましくはシクロヘキシル環)である。

【0042】

一般式(2)のR¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴で表されるアリール基としては、炭素数6～20のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル)が挙げられる。R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴で表されるアリール基として好ましくは、炭素数6～10のアリール基である。

【0043】

一般式(2)のR¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴で表されるアラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル)が挙げられる。R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴で表されるアラルキル基として好ましくは、炭素数7～10のアラルキル基である。

【0044】

一般式(2)のR¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴で表されるヘテロ環基は炭素原子、窒素原

子、酸素原子、あるいは硫黄原子から構成される 5～6 員環の飽和又は不飽和のヘテロ環基であり、例えばピリジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、ピペリジル基、トリアジル基、ピロリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基などが挙げられる。またこれらがベンゾ縮環したもの（例えばキノリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基など）でもよい。R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴で表されるヘテロ環基として好ましくは、炭素数 6～10 のヘテロ環基である。

【0045】

一般式 (2) の R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴で表されるアルキル基、アリール基、アラルキル基およびヘテロ環基はさらに置換基を有しても良く、置換基としては後述の置換基群 S が挙げられる。

【0046】

S で示される置換基としては、炭素数 1～20 のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、カルボキシメチル、エトキシカルボニルメチル）、炭素数 7～20 のアラルキル基（例えば、ベンジル、フェネチル）、炭素数 1～8 のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ）、炭素数 6～20 のアリール基（例えば、フェニル、ナフチル）、炭素数 6～20 のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフトキシ）、ヘテロ環基（例えば、ピリジル、ピリミジル、ピリダジル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、2-ピロリジノン-1-イル、2-ピペリドン-1-イル、2,4-ジオキシイミダゾリジン-3-イル、2,4-ジオキソキサゾリジン-3-イル、スクシンイミド、フタルイミド、マレイミド）、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、沃素）、カルボキシル基、炭素数 2～10 のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、シアノ基、炭素数 2～10 のアシル基（例えば、アセチル、ピバロイル）、炭素数 1～10 のカルバモイル（例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル）、アミノ基、炭素数 1～20 の置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ビス（メチルスルホニルエチル）アミノ、N-エチル-N'-スルホエチルアミ

ノ)、スルホ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、炭素数1~10のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド)、炭素数1~10のウレイド基(例えば、ウレイド、メチルウレイド)、炭素数1~10のスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、エタンスルホニル)、炭素数1~10のスルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル)、および炭素数0~10のスルファモイル基(例えば、スルファモイル、メタンスルファモイル)が含まれる。カルボキシル基およびスルホ基の場合にはそれらは塩の状態であってもよい。

【0047】

一般式(2)の R^{21} 、 R^{22} 、 R^3 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、アシル基、カルバモイル基、アミノ基、置換アミノ基、スルホ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基およびスルファモイル基を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^3 として好ましくは、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のヘテロ環基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数2~10ヘテロ環基、ハロゲン原子が好ましく、最も好ましくは水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数2~6のヘテロ環基およびハロゲン原子である。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^3 は更に置換基を有しても良く、置換基としては前述の置換基群Sが挙げられる。

m が0であり、 R^{21} 、 R^{22} が両方とも水素原子であることが好ましい。また、 m が1であり、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^3 がいずれも水素原子であることが好ましい。

【0048】

一般式(2)の m は0以上の整数を表し、好ましくは0~5であり、更に好ましくは0~3であり、特に好ましくは0~2である。

【0049】

一般式(2)において j は0以上 m 以下のすべての整数を表す。例えば、上記 m が2の場合、 j は0、1、2の3つの整数を表し、 $(R^3)_j$ はそれぞれ独立に置

換基を表す。mが1以上の整数を表す場合、複数の $(R^3)_j$ は同一でもお互い異なっても良い。

【0 0 5 0】

一般式(2)において Z^{x+} は陽イオンを表し、xは1以上の整数を表す。

Z^{x+} で表される陽イオンとしては、一般式(1)のQに示した陽イオンを挙げることができる。 Z^{x+} で表される陽イオンとして好ましくは、第4級アンモニウムイオンであり、更に好ましくは、特開2000-52658号公報の一般式(I-4)で表される4,4'-ビピリジニウム陽イオンおよび特開2002-59652号公報に開示されている4,4'-ビピリジニウム陽イオンである。一般式(2)においてXは1以上の整数を表す。

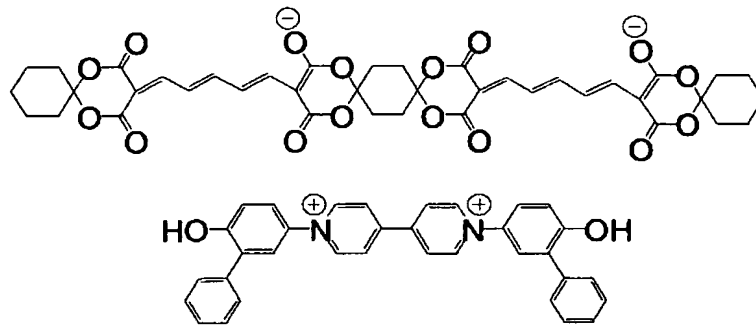
【0 0 5 1】

以下に、本発明の一般式(1)または一般式(2)で表される化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

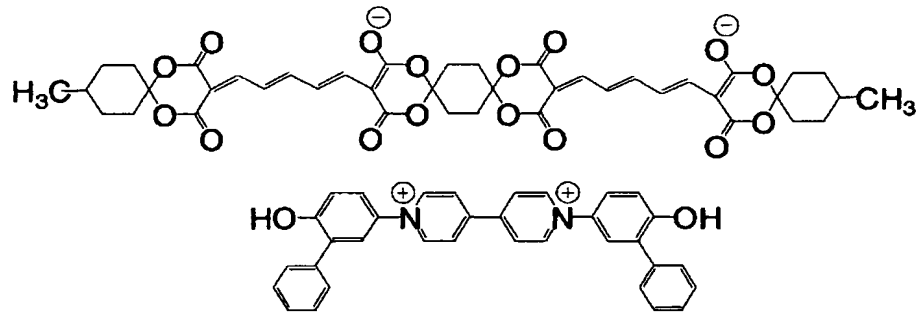
【0 0 5 2】

【化 8】

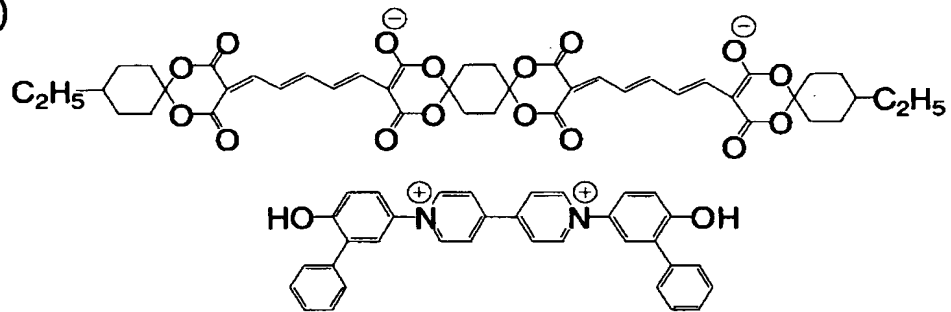
(1)



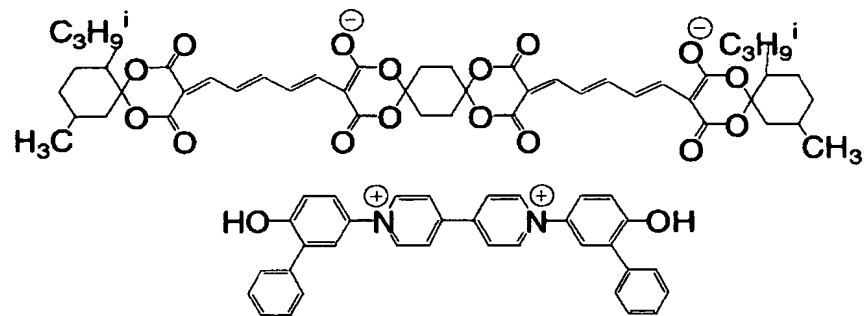
(2)



(3)

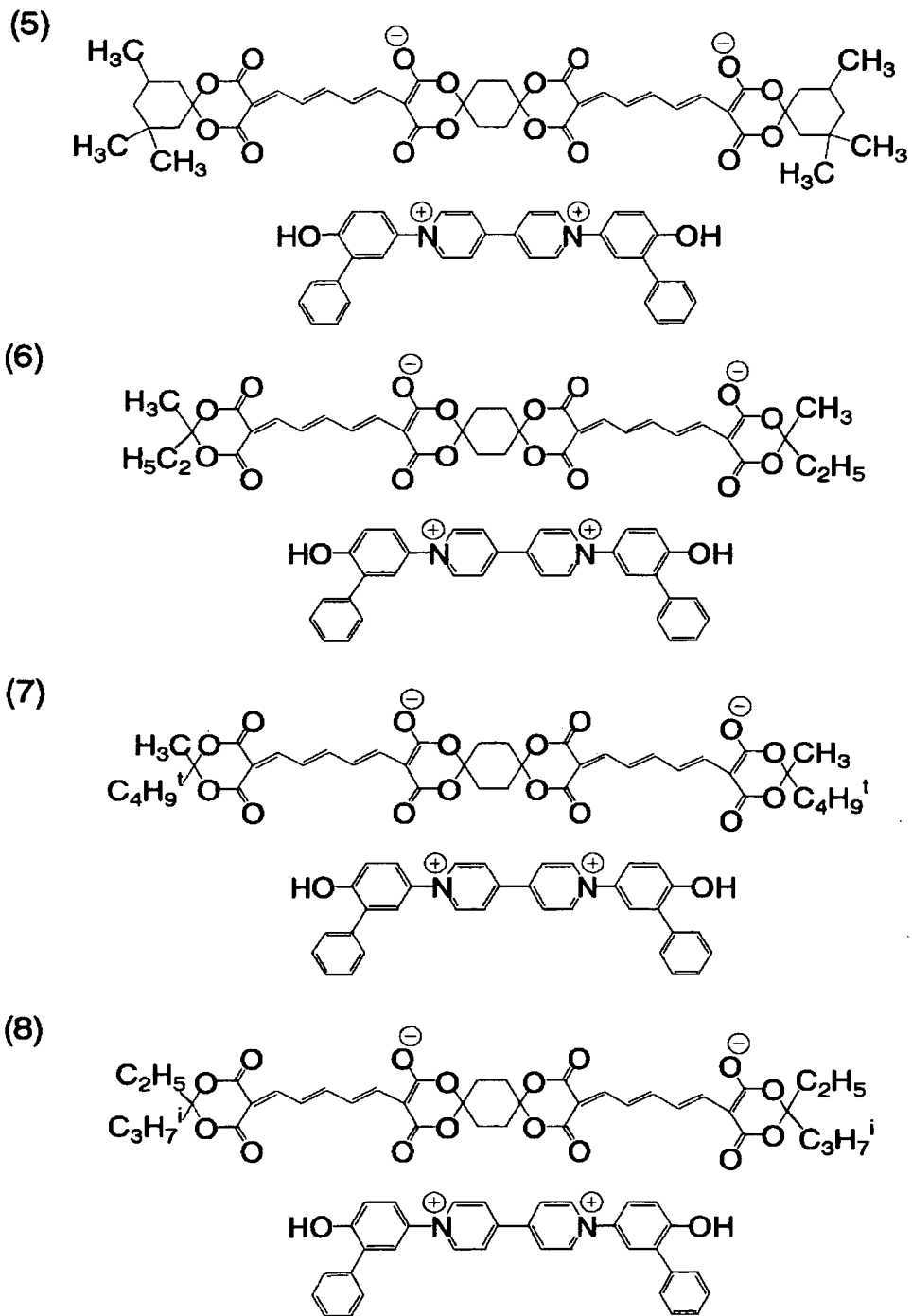


(4)



【0053】

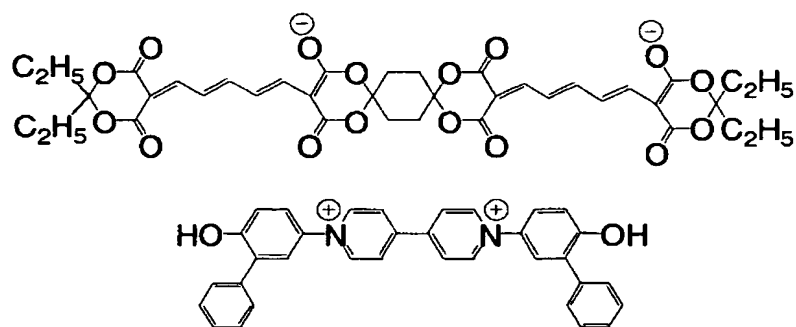
【化 9】



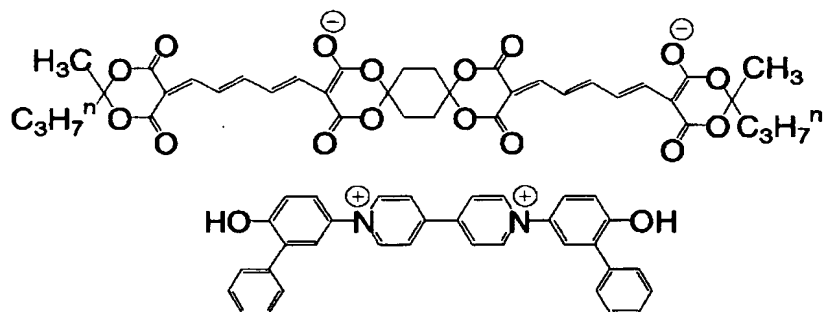
【 0 0 5 4 】

【化 10】

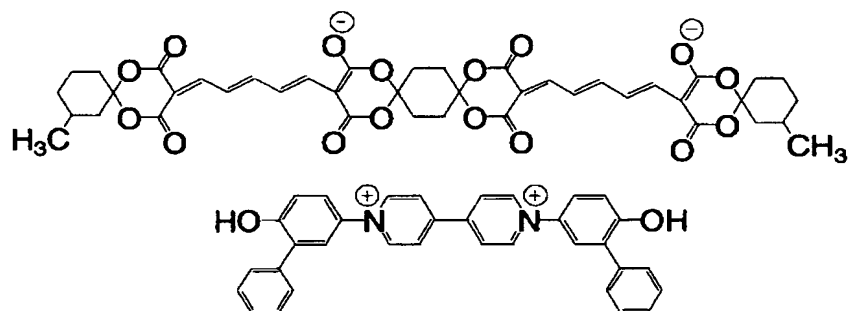
(9)



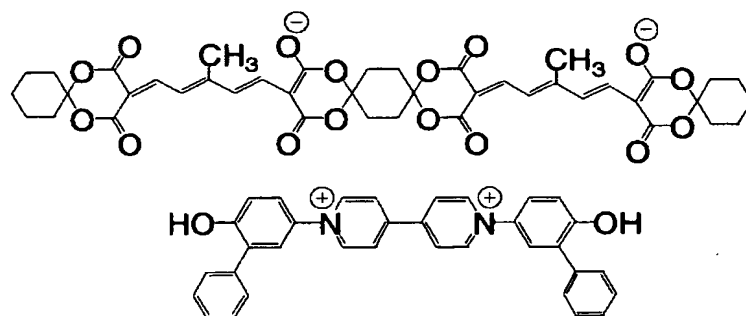
(10)



(11)



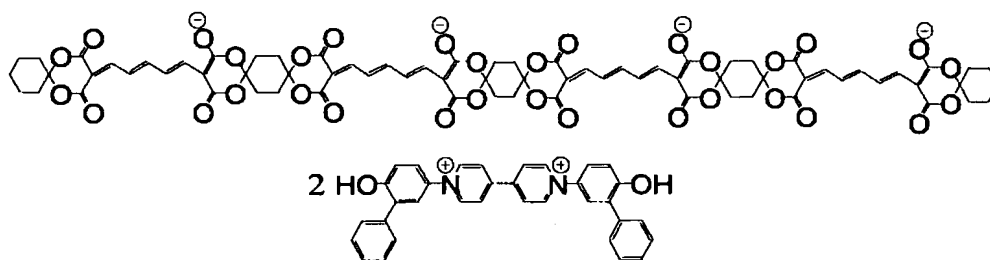
(12)



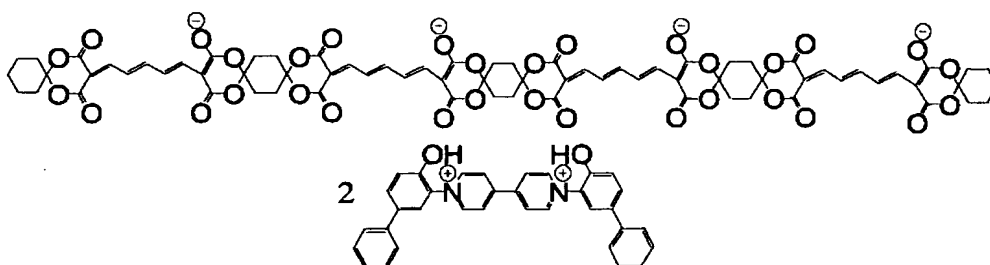
【0055】

【化 1 1】

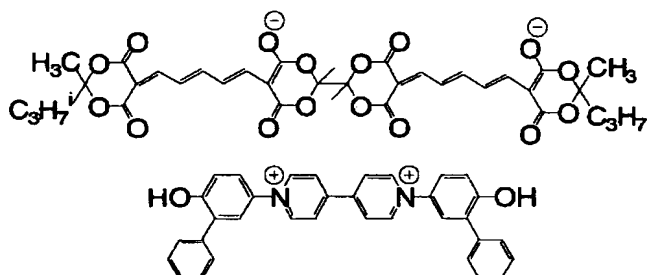
(13)



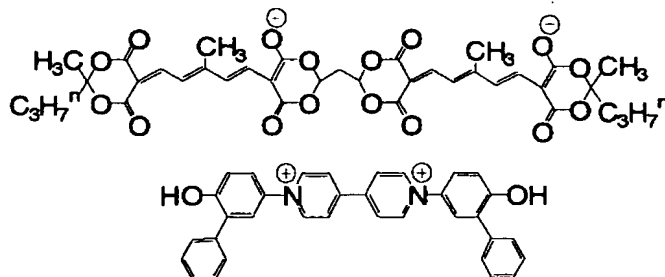
(14)



(15)



(16)



【0056】

一般的なオキソノール色素部は、該当する活性メチレン化合物とメチン源（メチン染料にメチン基を導入するために用いられる化合物）との縮合反応によって合成することができる。この種の化合物についての詳細は、特公昭39-22069号、同43-3504号、同52-38056号、同54-38129号、同55-10059号、同58-35544号、特開昭49-99620号、同

52-92716号、同59-16834号、同63-316853号、同64-40827号各公報、ならびに英国特許第1133986号、米国特許第3247127号、同4042397号、同4181225号、同5213956号、同5260179号各明細書を参照することができる。

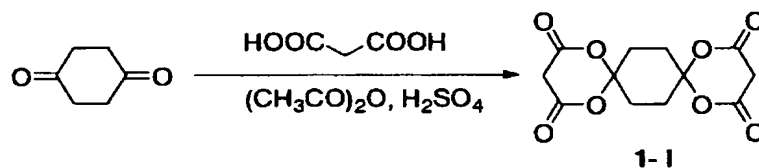
【0057】

本発明の一般式(2)で表される色素化合物の合成は以下のスキームに従って行うことができる。

【0058】

【化12】

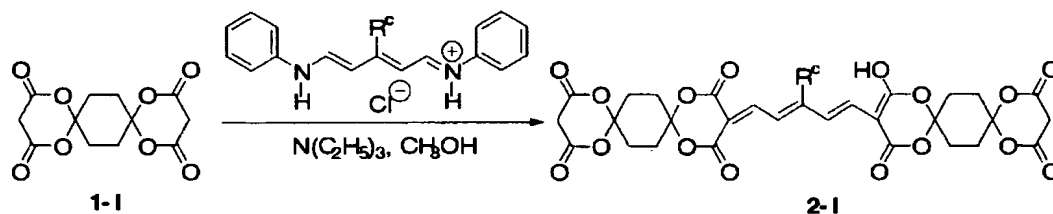
スキーム(1) 連結部の合成法



【0059】

【化13】

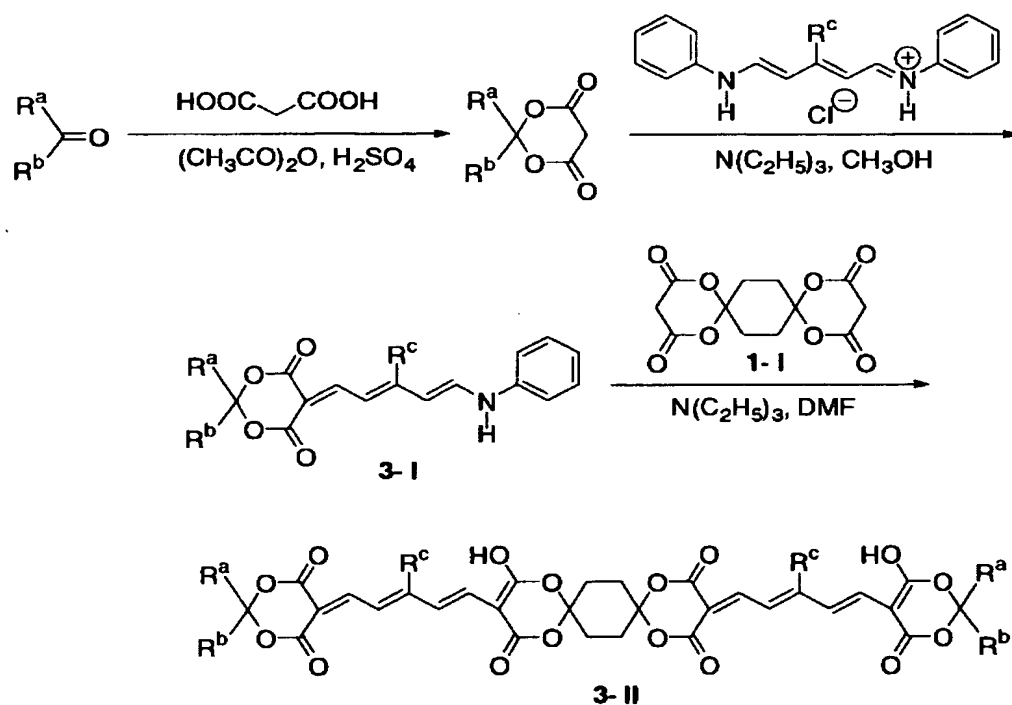
スキーム(2) 連結部の合成法2



【0060】

【化 1 4】

スキーム (3) 色素部の合成法 1



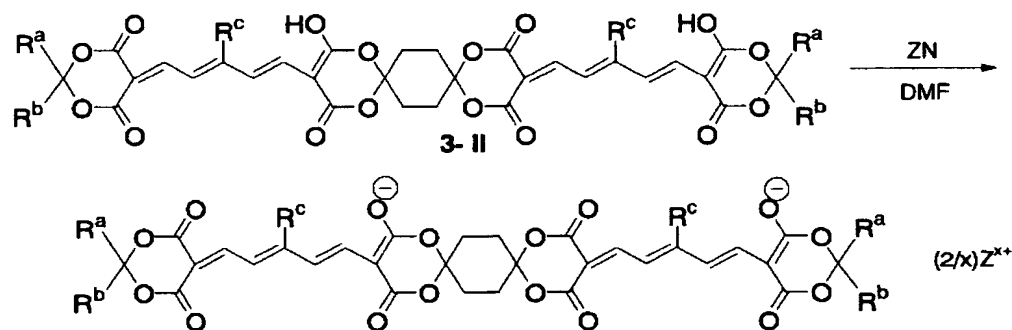
【0061】

なお、色素部 3-II よりも更に多くの発色団を有する色素部を得る場合には、スキーム中、化合物 3-I と化合物 1-I との反応において、化合物 1-I の替わりに上記スキーム (2) の連結部 2-I を用いる。

【0062】

【化 1 5】

スキーム (4) 色素化合物の合成法



(スキーム中、N は Z の電荷を中和する化学種を表す。)

【0063】

本発明に係わる上記一般式(2)で示される色素化合物は、単独で用いてもよく、あるいは二種以上を併用してもよい。また本発明に係わる色素化合物とこれ以外の色素化合物とを併用してもよい。

【0064】

本発明の情報記録媒体は、前記一般式(2)で示される色素化合物を記録層として有するものであれば特に制限はないが、本発明の光情報記録媒体をCD-Rに適用する場合には、トラックピッチ $1.4 \sim 1.8 \mu\text{m}$ のプレグループが形成された厚さ $1.2 \pm 0.2 \text{ mm}$ の透明な円盤状基板上に、前記一般式(2)で示される色素化合物を含む記録層、光反射層および保護層をこの順に有する構成であることが好ましい。また、DVD-Rに適用する場合には以下の二つの態様であることが好ましい。

【0065】

(1) トラックピッチ $0.6 \sim 0.9 \mu\text{m}$ のプレグループが形成された厚さ $0.6 \pm 0.1 \text{ mm}$ の透明な円盤状基板上に、前記一般式(1)で示される色素化合物を含む記録層および光反射層が設けられてなる二枚の積層体が、それぞれ記録層が内側となるように接合され、厚さ $1.2 \pm 0.2 \text{ mm}$ となるに構成された光情報記録媒体。

【0066】

(2) トラックピッチ $0.6 \sim 0.9 \mu\text{m}$ のプレグループが形成された厚さ $0.6 \pm 0.1 \text{ mm}$ の透明な円盤状基板上に、前記一般式(1)で示される色素化合物を含む記録層および光反射層が設けられてなる積層体と、該積層体の円盤状基板と同じ形状の透明な円盤状保護基板とを、記録層が内側となるように接合され、厚さ $1.2 \pm 0.2 \text{ mm}$ となるよに構成された光情報記録媒体。なお、上記DVD-R型光情報記録媒体においては、光反射層の上には更に保護層を設けた構成とすることもできる。

【0067】

本発明の情報記録媒体は、例えば、以下に述べるような方法により製造することができる。基板(保護基板も含む)は、従来の情報記録媒体の基板として用い

られている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えば、ガラス；ポリカーボネート；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィンおよびポリエステル等を挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

【0068】

記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善および接着力の向上および記録層の変質防止などの目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤をあげることができる。下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。

【0069】

また、基板（または下塗層）上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表す凹凸（プレグループ）が形成されている。このプレグループは、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形あるいは押出成形する際に直接基板上に前記のトラックピッチで形成されることが好ましい。また、プレグループの形成を、プレグループ層を設けることにより行ってもよい。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうち少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。プレグループ層の形成は、例えば、まず精密

に作られた母型（スタンパー）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線を照射することにより塗布層を硬化させて基板と塗布層とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することにより得ることができる。

【0070】

基板上（又は下塗層）のプレグループが形成されているその表面上には、請求項1の色素、好ましくは本発明に係る前記一般式（1）で示される色素化合物を含む記録層が設けられる。

記録層には、更に耐光性を向上させるための種々の褪色防止剤を含有することができる。褪色防止剤の代表例としては、特開平3-224793号公報に記載の一般式(III)、(IV)もしくは(V)で表される金属錯体、ジインモニウム塩、アミニウム塩や特開平2-300287号公報や特開平2-300288号公報に示されているニトロソ化合物、特開平10-151861号公報に示されているTCNQ誘導体などを挙げることができる。

【0071】

記録層の形成は、本発明に係る色素、更に所望によりクエンチャー、結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行うことができる。色素記録層形成用の塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、乳酸エチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1, 2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2, 2, 3, 3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する化合物の溶解性を考慮して単独または二種以上組み合わせて用いることができる。塗布液中にはさ

らに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤などの各種の添加剤を目的に応じ
て添加してもよい。

【0072】

結合剤の例としては、例えばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロ
ジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、
ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩
化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂；ポ
リアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂；ポリビニル
アルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体
、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成
有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に
、結合剤の使用量は、色素に対して一般に0.01～50倍量（質量比）の範囲
にあり、好ましくは0.1～5倍量（質量比）の範囲にある。このようにして調
製される塗布液の色素濃度は一般に0.01～10質量％の範囲にあり、好まし
くは0.1～5質量％の範囲にある。

【0073】

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート
法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げること
ができる。記録層は単層でも重層でもよい。記録層の層厚は一般に20～500
nmの範囲にあり、好ましくは50～300nmの範囲にある。

【0074】

上記記録層の上に、情報の再生時における反射率の向上の目的で、反射層が設
けられる。反射層の材料である光反射性物質はレーザー光に対する反射率が高い
物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、
Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、I
r、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、T
e、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げ
ることができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、A
g、Au、Alおよびステンレス鋼であり、特に好ましいものはAgである。こ

これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組み合わせで、または合金として用いてもよい。反射層は、例えば上記反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。反射層の層厚は一般には 1 0 ~ 3 0 0 n m の範囲にあり、好ましくは 5 0 ~ 2 0 0 n m の範囲である。

【0 0 7 5】

反射層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられていてもよい。この保護層は、基盤の記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けられてもよい。保護層に用いられる材料としては、例えば、 SiO 、 SiO_2 、 MgF_2 、 SnO_2 、 Si_3N_4 などの無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着層を反射層上及び／または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらの適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には 0 . 1 ~ 1 0 0 μm の範囲にある。以上の工程により、基板上に記録層、及び反射層、そして所望により保護層を設けた積層体を作製することができる。上記のようにして二枚の積層体を作製し、これらを、各々の記録層が内側となるように接着剤で貼り合わせることにより、二つの記録層を持つDVD-R型の情報記録媒体を製造することができる。また得られた積層体と、該積層体の基板と略同じ寸法の円盤状保護基板とを、その記録層が内側となるように接着剤で貼り合わせることにより、片側のみに記録層を持つDVD-R型の情報記録媒体を製造することができる。

【0 0 7 6】

本発明の情報記録方法は、上記情報記録媒体を用いて、例えば、次のように行われる。まず、情報記録媒体を定線速度または定角速度にて回転させながら、基板側から半導体レーザー光などの記録用のレーザー光を照射する。この光の照射により、記録層と反射層との界面に空洞を形成（空洞の形成は、記録層または反射層の変形、あるいは両層の変形を伴って形成される）するか、基板が肉盛り変形する、あるいは記録層に変色、会合状態の変化等により屈折率が変化することにより情報が記録されと考えられる。記録光としては、CD-R型として770～790 nm、DVD-R型として600 nm～700 nm（好ましくは620～680 nm、更に好ましくは、630～660 nm）の範囲の発振波長を有する半導体レーザービームが用いられる。上記のように記録された情報の再生は、情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら記録時と同じ波長を持つ半導体レーザー光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

【0077】

【実施例】

〔実施例1〕化合物（3）の合成

本発明の化合物の合成は、上記スキーム（1）～（4）に従って行った。

連結部（化合物（1-I））の合成

1,4-シクロヘキサジオン(22.43g, 0.2mol)とマロン酸(41.62g, 0.4mol)を無水酢酸(85ml)に溶解させ、濃硫酸(7.0ml, 0.12mol)を加えて氷浴中で攪拌した。反応が進行するに伴い薄茶色の結晶が析出したのでこれをろ別し、氷冷した蒸留水で洗浄後乾燥して化合物1-Iの薄茶色結晶8.8 g（収率15.5 %）を得た。

色素部（化合物（3-II））の合成

無水酢酸(10ml)にマロン酸(5.2g, 0.05mol)と濃硫酸(0.5ml)を加え、室温で攪拌しながら原料化合物を完全に溶解させた後、氷浴中で冷却しながら4-エチルシクロヘキサノン(6.31g, 0.05mol)をゆっくりと滴下した。氷浴中で攪拌を続けたところ、反応の進行に伴って無色の結晶が析出したため、これをろ別し、蒸留水で洗浄後乾燥して、メルドラム酸誘導体の無色結晶9.0g(収率85.1 %)を得た。得られたメルドラム酸誘導体(4.25g, 0.02mol)とN,N'-1,3-ペンタジエン-1-

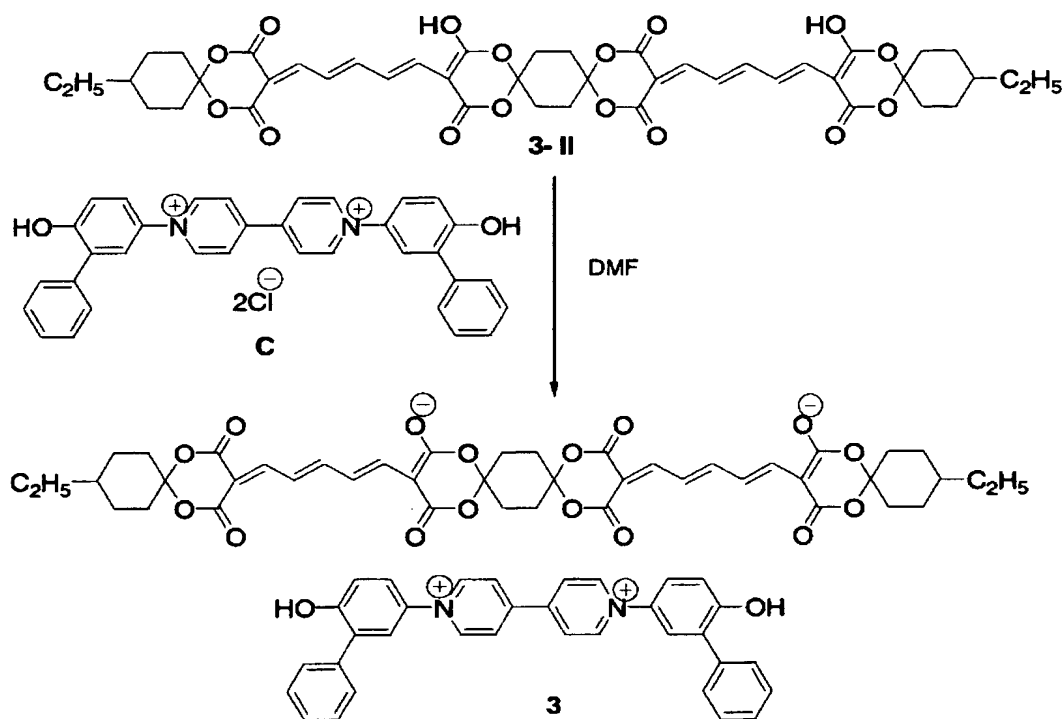
イル-5-イリデンジアニリン塩酸塩(5.70g, 0.02mol)をメタノール(50ml)に溶解させ、トリエチルアミン(3.04g, 0.03mol)を加えて室温で攪拌を続けたところ、紫色の結晶が析出したので、これをろ別し、メタノールで洗浄して化合物(3-I)に相当する紫色結晶5.61g(収率76.3%)を得た。この紫色結晶(4.40g, 12.0mmol)と上記合成例に示した化合物(1-I)(1.71g, 6.0mmol)をジメチルホルムアミド(20ml)に溶解させ、トリエチルアミン(1.82g, 18mmol)を滴下して50℃で4時間攪拌したのち、反応溶液に蒸留水を加え、酢酸エチルで抽出した。抽出した有機層はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン/メタノール=6/1)により精製し、化合物(3-II)に相当する紫色粉末2.0g(収率39.5%)を得た。

色素化合物の合成

上記で合成した紫色粉末(1.24g, 1.48mmol)を、これを溶解させる最少量のジメチルホルムアミドに溶解させ、対陽イオンに用いる化合物Cを添加して室温で攪拌した。攪拌を続けたところ、金色粉末が析出したためこれをろ過し、化合物(3)の金色粉末0.95g(収率48.3%)を得た。

【0078】

【化16】



【0079】

得られた金色粉末は ^1H NMRにより構造を確認した。

^1H NMR(DMSO - d_6) : 0.84(t, 6H), 1.20(m, 10H), 1.62(m, 8H), 1.96~2.14(m, 12H), 7.11(m, 4H), 7.24(d, 2H), 7.34~7.77(m, 18H), 7.90(d, 2H), 9.00(d, 4H), 9.65(d, 4H), 10.71(s, 2H).

【0080】

〔実施例2〕化合物(1)、(13)および(14)の合成

実施例1に示した化合物(3)の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる代わりにシクロヘキサノンを用いて合成を行い、スキーム(3)のシルカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた精製により、化合物(1)の色素アニオンに相当する化合物と化合物(13)または化合物(14)の色素アニオンに相当する化合物を分離した。得られた各色素アニオンに相当する化合物はスキーム(4)に従って対塩化を行い、化合物(1)、化合物(13)および化合物(14)を合成した。

化合物(1)の ^1H NMR(DMSO - d_6) : 1.40(s, 4H), 1.54(s, 8H), 1.83(s, 8H), 1.98(s,

8H), 7.09~7.79(m, 24H), 7.92(s, 2H), 9.00(s, 4H), 9.69(s, 4H)

化合物 (13) の¹H NMR(DMSO - d⁶): 1.41(s, 4H), 1.53(s, 8H), 1.82(s, 8H), 1.98(s, 24H), 7.13(t, 8H), 7.27(d, 4H), 7.38~7.79(m, 40H), 7.91(s, 4H), 9.01(d, 8H), 9.67(d, 8H), 10.74(s, 4H)

【0081】

〔実施例3〕化合物(2)の合成

実施例1に示した化合物(3)の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる替わりに4-メチルシクロヘキサノンを用いた以外は、実施例1と同様にして化合物(2)を合成した。

¹H NMR(DMSO - d⁶): 0.91(d, 6H), 1.20(q, 4H), 1.47(s, 2H), 1.65(m, 8H), 2.01(m, 12H), 7.10(q, 4H), 7.28(d, 2H), 7.39~7.86(m, 18H), 7.89(s, 2H), 9.01(d, 4H), 9.67(d, 4H), 10.71(s, 2H).

【0082】

〔実施例4〕化合物(4)の合成

実施例1に示した化合物(3)の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる替わりにメントンを用いた以外は、実施例1と同様にして化合物(4)を合成した。

¹H NMR(DMSO - d⁶): 0.81(t, 12H), 0.90(d, 8H), 1.21(t, 2H), 1.41(s, 4H), 1.61(t, 4H), 1.72(d, 2H), 1.97(s, 8H), 2.18(d, 4H), 7.12(q, 4H), 7.24(d, 2H), 7.38~7.78(m, 18H), 7.90(s, 2H), 9.01(d, 4H), 9.68(d, 4H), 10.71(s, 2H).

【0083】

〔実施例5〕化合物(5)の合成

実施例1に示した化合物(3)の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる替わりに3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンを用いた以外は、実施例1と同様にして化合物(5)を合成した。

¹H NMR(DMSO - d⁶): 0.89(t, 12H), 0.97(s, 6H), 1.19(t, 2H), 1.40(m, 4H), 1.89~1.98(m, 16H), 7.11(m, 4H), 7.26(d, 2H), 7.40(d, 2H), 7.49(m, 6H), 7.60(t, 4H), 7.70(m, 6H), 7.90(s, 2H), 9.00(s, 4H), 9.67(s, 4H), 10.72(s,

2H).

【 0 0 8 4 】

〔実施例 6〕化合物（6）の合成

実施例 1 に示した化合物（3）の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる代わりにメチルエチルケトンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして化合物（6）を合成した。

^1H NMR(DMSO - d^6) : 0.95(t, 6H), 1.53(s, 6H), 1.81(t, 4H), 1.99(s, 8H), 7.11(q, 4H), 7.26(d, 2H), 7.39~7.77(m, 18H), 7.89(s, 2H), 9.00(d, 4H), 9.67(d, 4H), 10.69(s, 2H).

【 0 0 8 5 】

〔実施例 7〕化合物（7）の合成

実施例 1 に示した化合物（3）の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる代わりに3,3-ジメチル-2-ブタノンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして化合物（7）を合成した。

^1H NMR(DMSO - d^6) : 1.10(s, 18H), 1.51(s, 6H), 1.98(s, 8H), 7.14(q, 4H), 7.28(d, 2H), 7.38~7.78(m, 18H), 7.90(s, 2H), 9.01(d, 4H), 9.79(d, 4H), 10.71(s, 2H).

【 0 0 8 6 】

〔実施例 8〕化合物（8）の合成

実施例 1 に示した化合物（3）の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる代わりに2-メチル-3-ペンタノンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして化合物（8）を合成した。

^1H NMR(DMSO - d^6) : 0.90(m, 18H), 1.83(q, 4H), 2.00(s, 8H), 2.15(m, 2H), 7.11(q, 4H), 7.26(d, 2H), 7.38~7.75(m, 18H), 7.90(s, 2H), 9.01(d, 4H), 9.68(d, 4H), 10.70(s, 2H).

【 0 0 8 7 】

〔実施例 9〕化合物（9）の合成

実施例 1 に示した化合物（3）の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる代わりにジエチルケトンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして化合

物 (9) を合成した。

^1H NMR(DMSO - d^6) : 0.85(t, 12H), 1.84(q, 8H), 2.00(s, 8H), 7.11(q, 4H), 7.26(d, 2H), 7.32~7.78(m, 18H), 7.89(s, 2H), 9.00(d, 2H), 9.66(d, 2H), 10.70(s, 2H).

【0088】

〔実施例 10〕化合物 (10) の合成

実施例 1 に示した化合物 (3) の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる代わりに2-ペンタノンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして化合物 (10) を合成した。

^1H NMR(DMSO - d^6) : 0.90(t, 6H), 1.39(m, 4H), 1.45(s, 6H), 1.77(m, 4H), 1.98(s, 8H), 7.10(q, 4H), 7.27(d, 2H), 7.40~7.80(m, 18H), 7.91(s, 2H), 9.05(d, 4H), 9.65(d, 4H), 10.72(s, 2H).

【0089】

〔実施例 11〕化合物 (11) の合成

実施例 1 に示した化合物 (3) の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる代わりに3-メチルシクロヘキサノンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして化合物 (11) を合成した。

^1H NMR(DMSO - d^6) : 0.98(m, 8H), 1.28(t, 2H), 1.50~1.65(m, 10H), 1.96~2.08(m, 12H), 7.11(m, 4H), 7.25(d, 2H), 7.38~7.73(m, 18H), 7.90(s, 2H), 9.00(s, 4H), 9.66(s, 4H), 10.70(s, 2H).

【0090】

〔実施例 12〕化合物 (12) の合成

実施例 1 に示した化合物 (3) の合成法において、4-エチルシクロヘキサノンを用いる代わりにシクロヘキサノンを、N,N'-1,3-ペンタジエン-1-イル-5-イリデンジアニリン塩酸塩を用いる代わりに、3-メチル-N,N'-1,5-ヘプタジエン-1-イル-7-イリデンジアニリン塩酸塩を用いた以外は、実施例 1 と同様にして化合物 (12) を合成した。

^1H NMR(DMSO - d^6) : 1.41(s, 4H), 1.58(s, 8H), 1.82(s, 8H), 1.99(s, 8H), 2.17(s, 6H), 7.24~7.48(m, 12H), 7.69~7.99(m, 12H), 9.00(s, 4H), 9.68(s, 4H), 10.71(s, 2H)

【0091】

〔実施例13〕光学定数の評価

本発明の色素化合物の光学特性（複素屈折率の実部 n と虚部 k ）は、反射型分光エリプソメトリー法によりその値を評価した。分光エリプソメトリーに用いた光学特性評価用の試料にはガラス基板上に製膜したスピコート膜を用いた。このスピコート膜は、溶液濃度が25mMとなるように各化合物を2,2,3,3, - テトラフルオロプロパノールに溶解させ、この溶液を回転するガラス基板上にキャストすることで作製した。

【0092】

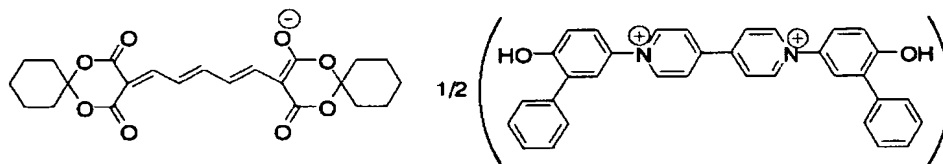
〔比較例1〕

比較例として、1倍速記録において良好な記録特性を有する下記構造の比較化合物（1）を用い、スピコート膜を作製した。

【0093】

【化17】

比較化合物（1）



【0094】

本発明における例示化合物（1）、（3）～（14）のスピコート膜の光学特性を評価し、得られた結果から660nmに於ける n および k の値を以下の表1に示した。

【0095】

【表 1】

(表 1)

化合物	n	k
化合物 (1)	2.24	0.055
化合物 (3)	2.23	0.054
化合物 (4)	2.20	0.040
化合物 (5)	2.20	0.038
化合物 (6)	2.27	0.040
化合物 (7)	2.22	0.041
化合物 (8)	2.24	0.040
化合物 (9)	2.25	0.047
化合物 (1 0)	2.26	0.051
化合物 (1 1)	2.21	0.035
化合物 (1 2)	2.21	0.051
化合物 (1 3)	2.40	0.056
化合物 (1 4)	2.30	0.050
比較化合物 (1)	2.08	0.051

【 0 0 9 6 】

【発明の効果】

低速記録用比較色素に比べて、複素屈折率の実部 n が大きく、虚部 k は同程度もしくは小さな色素を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1 ～ 2 倍速程度の低速記録での良好な記録特性を維持しつつ、4 倍速以上の高速記録においても高い反射率と高い変調度を実現する、複素屈折率の実部 n が大きく、虚部 k が同程度もしくは小さな光情報記録媒体用色素を提供する。

【解決手段】 分子内に 2 個以上の発色団を有し、それらの発色団が共役結合を介さずに結合してなる色素を含有する光情報記録媒体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 4 8 1 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社